

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3939176 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 39 176.0
㉑ Anmeldetag: 27. 11. 89
㉒ Offenlegungstag: 31. 5. 90

㉓ Int. Cl. 5:
C08L 83/04

// C08L 83/05, 83/07,
C08K 3/08
(C08K 3/10,
3:16) C08K 5/56,
C08J 3/24, 5/00,
C09D 183/04, 5/25,
C09J 183/04,
H05K 13/04,
H01B 3/28

DE 3939176 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
28.11.88 JP P 63-300327

⑦1 Anmelder:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., Pat.-Anwälte, 4800
Bielefeld

⑦2 Erfinder:
Okinoshima, Hiroshige; Kashiwagi, Tsutomu,
Annaka, Gunma, JP

⑤4 Siliconkautschukmasse und daraus erhaltenes gehärtetes Produkt

Beschrieben wird eine Siliconkautschukmasse enthaltend
(I) ein Vinylgruppen enthaltendes Diorganopolysiloxan,
(II) ein Organohydrogenpolysiloxan, und
(III) Platin oder eine Platinverbindung, welche in ihrer Haf-
tung an verschiedenartigen Substraten nach dem Härten bei
niedrigen Temperaturen verbessert ist durch Einmischen
von
(IV) einer von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen freien Ester-
siloxanverbindung und
(V) einer Epoxygruppen enthaltenden Polysiloxanverbin-
dung.

DE 3939176 A1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Siliconkautschukmassen mit verbesserten Selbsthaftungseigenschaften, die als Schutzüberzugsmassen und als Klebstoffmassen für elektronische und elektrische Bauteile eingesetzt werden können, sowie die daraus gebildeten gehärteten Produkte.

Es sind bereits Siliconkautschukmassen auf der Grundlage eines Vinylpolysiloxans und eines Hydrogenpolysiloxans bekannt, die in Gegenwart eines Platinkatalysators durch Hydrosilierung in der Wärme gehärtet werden können. Diese Siliconkautschukmassen sind selbstklebend und können daher als Massen zur Ausbildung von Schutzüberzügen auf elektronischen und elektrischen Bauteilen und als Klebstoffe zum Verbinden von elektronischen und elektrischen Bauteilen mit Leiterplatten eingesetzt werden.

Die herkömmlichen Siliconkautschukmassen dieses Typs sind jedoch gegenüber einer Vielzahl von Substraten nicht ausreichend haftfähig, insbesondere auf Metallsubstraten, Keramiksubstraten und Kunststoffsubstraten.

Die JP-PS 13 508/1978 und 5 836/1982 beschreiben die Zugabe von Haftverbesserungsmitteln, wie eines Hydrogenpolysiloxans mit einer Epoxygruppe oder einer Estergruppe, einer Estersilanverbindung oder eines Hydrolysats davon, zu Siliconkautschukmassen mit dem Ziel, deren Haftung an verschiedenen Substraten zu verbessern.

Die Haftung von Siliconkautschukmassen hängt in starkem Maße von der Temperatur während des Härtungsvorgangs ab. Siliconkautschukmassen müssen selbst in Anwesenheit von Haftungsverbesserungsmitteln bei einer minimalen Temperatur von 100 bis 120°C auf den Substraten wärmegehärtet werden. Eine Härtung bei tiefen Temperaturen von unterhalb 100°C ergibt häufig eine zu geringe Bindungsstärke. Wenn solche als Klebstoffe für elektronische und elektrische Bauteile eingesetzte Siliconkautschukmassen bei tiefen Temperaturen ausgehärtet werden, verbleiben unerwünschterweise nicht verbundene Freiräume zwischen den Bauteilen und der Siliconkautschukmasse, durch welche Freiräume, Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu den Bauteilen gelangen können, was eine Korrosion und eine unzureichende Isolation der Bauteile verursachen kann.

Es besteht daher, nicht nur aus Gründen der Energieersparnis, ein wachsendes Bedürfnis für Siliconkautschukmassen, welche bei tiefen Temperaturen gehärtet werden können und dennoch eine feste Bindung erzeugen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, eine Siliconkautschukmasse oder Siliconkautschukzusammensetzung mit verbesserten Selbsthaftungseigenschaften anzugeben, die auch nach dem Härten bei tiefen Temperaturen eine feste Haftung mit den verschiedenartigsten Substraten ermöglicht und gehärtete Produkte mit den hervorragenden Eigenschaften ergibt.

Diese Aufgabe wird nun gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale der Siliconkautschukmasse gemäß Hauptanspruch. Die Unteransprüche betreffen besonders bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes sowie das durch Aushärten dieser Siliconkautschukmasse gebildete gehärtete Produkt.

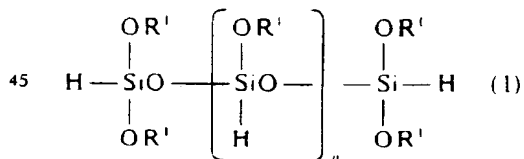
Gegenstand der Erfindung ist somit eine Siliconkautschukmasse enthaltend

(I) eine Vinylgruppen enthaltendes Diorganopolysiloxan mit mindestens zwei $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}\equiv$ -Gruppen pro Molekül.

(II) ein Organohydrogenpolysiloxan mit mindestens zwei direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül,

(III) Platin oder eine Platinverbindung,

(IV) eine von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen freie Estersiloxanverbindung der allgemeinen Formel (1)

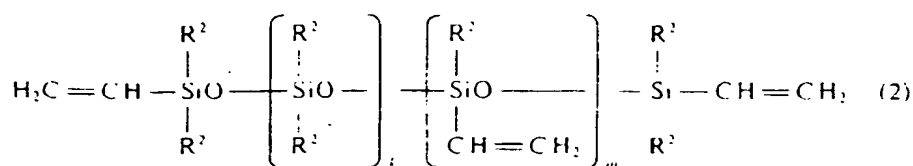


in der R^1 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, und n 0 oder eine positive ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20 bedeuten, und

(V) eine Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung mit mindestens einer über ein direkt an ein Siliciumatom gebundenes Kohlenstoffatom mit dem Siliciumatom verbundenen Epoxygruppe pro Molekül.

Es hat sich gezeigt, daß die durch Vermischen der Bestandteile (IV) und (V) mit einer Siliconkautschukmasse, welche die Bestandteile (I), (II) und (III) der oben definierten Art enthält, gebildete Siliconkautschukmasse ausreichende Haftungseigenschaften aufweist, um auch nach dem Aushärten während einer relativ kurzen Zeitdauer bei tiefen Temperaturen von bis zu 100°C eine feste Haftung mit verschiedenartigen Substraten, wie Metallen, Keramikmaterialien und Kunststoffen zu ergeben. Diese Siliconkautschukmasse kann in vielfältiger Weise als Schutzüberzug und als Klebstoff für elektronische und elektrische Bauteile eingesetzt werden.

Der Bestandteil (I) der erfindungsgemäßen Siliconkautschukmasse ist ein Vinylgruppen enthaltendes Diorganopolysiloxan, welches mindestens zwei Gruppen der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}\equiv$ pro Molekül aufweist. In dem Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxan können die Vinylgruppen entweder nur an beiden Enden des Moleküls vorhanden sein oder aber an beiden Enden und an dazwischenliegenden Positionen des Moleküls. Bevorzugt sind Vinylgruppen enthaltende Diorganopolysiloxane der folgenden Formel (2)

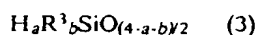


in der R^2 einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die frei von ungesättigten aliphatischen Bindungen sind, k 0 oder eine positive ganze Zahl und m 0 oder eine positive ganze Zahl mit der Maßgabe bedeuten, daß die Summe von k und m die folgende Beziehung erfüllt: $0 < k + m \leq 10\,000$.

Der Substituent R^2 der obigen Formel (2) wird aus substituierten und unsubstituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen, welche frei von aliphatischen ungesättigten Bindungen sind, ausgewählt und steht beispielsweise für niedrigmolekulare Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, wie Phenyl-, Toly-, Xylyl- und Benzyl-Gruppen, Cycloalkyl-Gruppen, wie Cyclohexyl-Gruppen und substituierte Gruppen dieser Art, bei denen einige oder sämtliche Wasserstoffatome durch Halogenatome, Cyano-Gruppen oder dergleichen substituiert sind, wie beispielsweise Chlormethyl-Gruppen, Cyanoethyl-Gruppen und 3,3,3-Trifluorpropyl-Gruppen. k steht für 0 oder eine positive ganze Zahl, m für 0 oder eine positive ganze Zahl und die Summe von k und m erfüllt die folgende Beziehung: $0 < k + m \leq 10\,000$ und vorzugsweise die folgenden Beziehungen $0 < k + m \leq 2000$ und $0 < m/(k + m) \leq 0,2$.

Das Diorganopolysiloxan der Formel (2) besitzt bei 25°C vorzugsweise eine Viskosität von etwa 10 bis etwa 1 000 000 mm²/s (Centistokes, cSt).

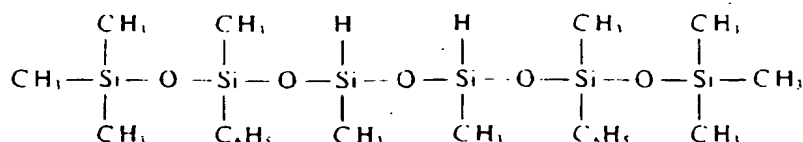
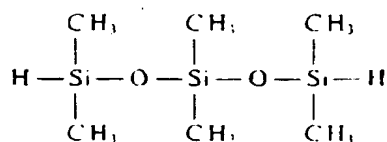
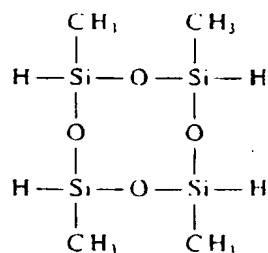
Der Bestandteil (II) der erfindungsgemäßen Siliconkautschukmasse ist ein Organohydrogenpolysiloxan, welches pro Molekül mindestens zwei Wasserstoffatome aufweist, die direkt an Siliciumatome gebunden sind. Bevorzugt sind Organohydrogenpolysiloxane mit mindestens zwei direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül der folgenden Formel (3)



in der R^3 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeuten und a und b Werte innerhalb der folgenden Bereiche: $0 < a < 2$, $1 \leq b \leq 2$ und $2 \leq a + b \leq 3$ und vorzugsweise innerhalb der folgenden Bereiche: $0,3 \leq a \leq 1$ und $2 \leq a + b \leq 2,7$, aufweisen.

Der Substituent der Formel R^3 der Formel (3) wird aus substituierten oder unsubstituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen, welche frei von aliphatischen ungesättigten Bindungen sind, ausgewählt, wie sie oben als Substituenten R^2 der allgemeinen Formel (2) definiert worden sind und steht beispielsweise für niedrigmolekulare Alkylgruppen, wie Methyl-Gruppen, und Aryl-Gruppen, wie Phenyl-Gruppen.

Die oben definierten Organohydrogenpolysiloxane werden im allgemeinen durch Hydrolyse von Chlorsilanen, wie beispielsweise Chlorsilanen der folgenden Formeln R^3SiHCl_2 , R^3_2SiCl , $\text{R}^3_2\text{SiCl}_2$ und R^3SiHCl oder durch weitere Äquilibrierung der bei der Hydrolyse gebildeten Siloxane hergestellt. Besonders bevorzugte Vertreter solcher Organohydrogenpolysiloxane sind die folgenden Verbindungen



Der Bestandteil (II) oder das Organohydrogenpolysiloxan kann in beliebiger Menge in die erfindungsgemäße Masse eingemischt werden. Vorzugsweise vermischt man diesen Bestandteil in einer solchen Menge mit dem Bestandteil (I) bzw. dem Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxan, daß das Organohydrogenpolysiloxan 2 bis 4 Wasserstoffatome pro Vinylgruppe des Diorganopolysiloxans ergibt.

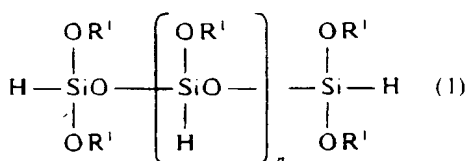
Der Bestandteil (III) der erfindungsgemäßen Siliconkautschukmasse ist Platin oder eine Platinverbindung. Dieser Bestandteil stellt einen Katalysator für die Additionsreaktion zwischen den an Silicium gebundenen Vinylgruppen des Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxans (I) und den an Silicium gebundenen Wasserstoffatomen des Organohydrogenpolysiloxans (II) dar. Man kann diesen Bestandteil aus jenen Katalysatoren auswählen, welche in herkömmlichen Siliconkautschukmassen dieser Art üblicherweise eingesetzt werden.

Beispiele für Platin oder Platinverbindungen sind elementares Platin und Platinverbindungen der folgenden Formeln: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtCl_2 , $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Geeignet sind weiterhin Komplexe dieser Platinverbindungen mit Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Vinylgruppen enthaltenden cyclischen Siloxanen.

Die Menge, in der Platin oder die Platinverbindung zugesetzt wird, ist eine katalytische Menge und liegt beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 100 Gew.-Teilen Platin pro Million Gew.-Teile des Gesamtgewichts der Organopolysiloxane (I) und (II).

Nach der Lehre der Erfindung werden der Bestandteil (IV) in Form einer Estersiloxanverbindung der Formel (I) und der Bestandteil (V) in Form einer Epoxygruppen enthaltenden Polysiloxanverbindung in eine Siliconkautschukmasse des Additionsreaktionstyps eingemischt, welche die oben definierten Bestandteile (I), (II) und (III) enthält. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch Einmischen der Estersiloxanverbindung und der Epoxygruppen enthaltenden Polysiloxanverbindung gelöst, da in dieser Weise die Haftung der erhaltenen Masse stark verbessert wird.

Die von Silicium- und Kohlenstoffbindungen freie Estersiloxanverbindung (IV) entspricht der folgenden allgemeinen Formel (I)

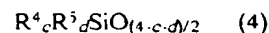


in der R^1 für einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl mit einem Wert von 0 bis 20 stehen. Die Gruppen R^1 der obigen allgemeinen Formel (1) werden aus substituierten und unsubstituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen, die frei von aliphatischen ungesättigten Bindungen sind, ausgewählt, wie sie auch als Gruppen R^2 der allgemeinen Formel (2) definiert worden sind, beispielsweise aus niedrigmolekularen Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl- und Propyl-Gruppen und Aryl-Gruppen, wie Phenyl-Gruppen, wobei die niedrigmolekularen Alkylgruppen bevorzugt sind. Der Index n steht für 0 oder eine positive ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20, vorzugsweise für eine positive ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6. Die Verbindungen der Formel (1) sind für die Erzielung des erfindungsgemäßen Effektes ausreichend wirksam, wenn n einen Wert von 0 oder mehr besitzt, während diese Verbindungen dann mit den Grundölen besser verträglich sind, wenn n den Wert 1 bis 6 besitzt.

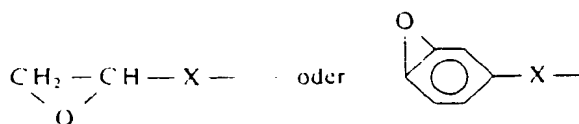
Die erfindungsgemäß eingesetzten Estersiloxanverbindungen der Formel (1) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man im Rahmen einer sauer katalysierten Hydrolyse eine geeignete Menge Wasser zu einem Trialkoxysilan, wie Trimethoxysilan, Triethoxysilan oder Tripropoxysilan, zusetzt. Das Molekulargewicht der erhaltenen Verbindung der Formel (1), d. h., der Wert von n kann durch Einstellen der bei der Hydrolyse zugegebenen Wassermenge gesteuert werden.

Wenngleich man ein Trialkoxysilan als Estersiloxanverbindung der Formel (1) der oben beschriebenen Art einsetzen kann, sind im Vergleich zu den Estersiloxanverbindungen der Formel (1) die Trialkoxysilane zu flüchtig, um die Haftung der Masse zu verbessern.

Der Bestandteil (V), d. h. die Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung enthält pro Molekül mindestens eine Epoxygruppe, welche über ein Kohlenstoffatom, das direkt an das Siliciumatom gebunden ist, mit dem Siliciumatom verbunden ist. Vorzugsweise entspricht die Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung der folgenden Formel (IV)

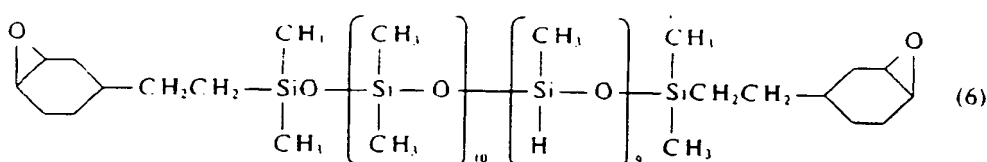
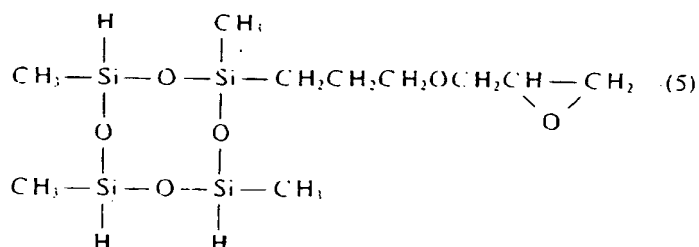


in der R^4 Gruppen der Formeln



X eine zweiwertige organische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie eine Gruppe der Formeln $-(\text{CH}_2)_1-6$ und $-(\text{CH}_2)_1-3-\text{O}-(\text{CH}_2)_1-3$, R^3 Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoff-

atomen, wie sie für die Gruppen R^2 und R^3 definiert worden sind, bedeuten, und c und d die folgenden Beziehungen $0 < c \leq 1$, $1 \leq d < 3$ und $1,5 \leq c + d \leq 3$ und vorzugsweise folgende Beziehung erfüllen: $1,8 \leq c + d \leq 2,2$. Beispielsweise verwendet man als Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindungen cyclische, geradkettige oder verzweigte Polysiloxane, die mindestens eine cyclische oder nicht-cyclische Epoxygruppe aufweisen. Beispiele für solche Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindungen sind die Verbindungen der folgenden Formeln (5) und (6)



Die Mengen, in denen die Bestandteile (IV) und (V) eingemischt werden, sind nicht besonders beschränkt, vorausgesetzt, daß die Mengen dazu ausreichen, die Adhäsion oder die Haftfestigkeit der Masse zu verbessern. Vorzugsweise mischt man den Bestandteil (IV), d. h. die Estersiloxanverbindung, in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% ein, während der Bestandteil (V), das Epoxygruppen enthaltende Organopolysiloxan in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugter in einer Menge von 0,2 Gew.-% eingemischt wird, jeweils auf das Gesamtgewicht aus Bestandteil (I), dem Vinylgruppen enthaltenden Organopolysiloxan, und Bestandteil (II), dem Organohydrogenpolysiloxan, bezogen.

Neben den oben definierten Bestandteilen (I) bis (V) kann die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse beliebige zusätzliche Hilfsstoffe oder Additive enthalten, beispielsweise verstärkende oder nichtverstärkende anorganische Füllstoffe. Beispiele für verstärkende anorganische Füllstoffe sind jene Füllstoffe, wie sie üblicherweise in herkömmlichen Siliconkautschukmassen dieses Typs eingesetzt werden, wie gemahlener Quarz, Calciumcarbonat, Calciumsilicat, Titandioxid, Eisen(III)-oxid und Ruß. Wenngleich es nicht erforderlich ist, einen anorganischen Füllstoff zu der Siliconkautschukmasse zuzugeben, kann die Menge des eingemischten anorganischen Füllstoffs im Bereich von 0 bis 200 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der gesamten Masse (ohne den Füllstoff) betragen.

Ebenso wie die herkömmlichen Siliconkautschukmassen kann die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse in zwei Komponenten aufgeteilt werden, welche unmittelbar vor der Benutzung vermischt und ausgehärtet werden. Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse kann auch in Form einer in einem Behälter vorliegenden Masse (Einkomponentenmasse) vorliegen, der vorzugsweise eine geringe Menge eines Härtungsinhibitors (beispielsweise Acetylenalkohol) zugesetzt worden ist.

Wenn die erfindungsgemäße Masse in zwei Komponenten aufgeteilt wird, stellt die erste Komponente vorzugsweise eine Mischung aus dem Vinylgruppen enthaltenden Organopolysiloxan (I) und Platin oder der Platinverbindung (III) dar, während die zweite Komponente auf dem Organohydrogenpolysiloxan (II) aufbaut. Die Estersiloxanverbindung (IV) und das Epoxygruppen enthaltende Organopolysiloxan (V) können entweder in der ersten Komponente oder der zweiten Komponente vorliegen. Man kann die Bestandteile (IV) und (V) zu den gleichen oder verschiedenen Komponenten zusetzen.

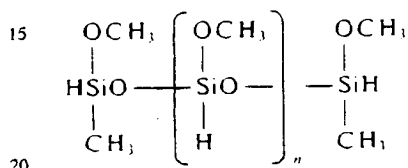
Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse kann unter Bedingungen gehärtet werden, die üblicherweise für herkömmliche Siliconkautschukmassen angewandt werden. Die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse ergibt sogar dann eine zufriedenstellende Bindung, wenn sie während einer relativ kurzen Zeitdauer von etwa einer halben Stunde bis zu etwa 2 Stunden bei einer relativ niedrigen Temperatur von bis zu 100°C, insbesondere bei 80 bis 90°C, ausgehärtet wird. Diese Eigenschaft der Tieftemperaturhärtung macht die Masse geeignet als Schutzüberzugsmasse für verschiedene Substrate von elektrischen und elektronischen Bauteilen und als Klebstoff, beispielsweise zum Verbinden von elektrischen und elektronischen Bauteilen mit Leiterplatten.

Die Erfindung betrifft somit eine Siliconkautschukmasse mit verbesserten Selbsthaftungseigenschaften, die in kurzer Zeit bei tiefen Temperaturen auf den verschiedenartigsten Substraten ausgehärtet werden kann und gehärtete Produkte ergibt, welche die damit behandelten Bauteile vor Korrosion und unzureichender elektrischer Isolation schützt. Somit kann die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse für eine große Vielzahl von Anwendungszwecken eingesetzt werden, insbesondere als Schutzüberzugsmasse und als Klebstoff für elektrische und elektronische Bauteile. Die Eigenschaft der Tieftemperaturhärtbarkeit ermöglicht die Anwendung der Masse für weniger hitzebeständige Bauteile, so daß sich neuartige Anwendungsgebiete erschließen. Weiterhin ermöglicht die erfindungsgemäße Siliconkautschukmasse die Einsparung von Energie und Kosten.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 — 4

- 5 Man bereitet eine Masse durch Vermischen von
 100 Gew.-Teilen eines Dimethylpolysiloxans mit zwei Methylvinylsiloxan-Einheiten pro Molekül (400 mm²/s (cST)),
 5,0 Gew.-Teilen Methylhydrogenpolysiloxan mit 1,0 Mol \equiv SiH-Bindungen pro 100 g.
 0,05 Gew.-Teilen einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Octylalkohol (Platingehalt 2%),
 10 30 Gew.-Teilen gemahlenem Quarz,
 0,15 Gew.-Teilen eines Trimethoxysilan-Hydrolysats, welches dadurch erhalten worden ist, daß man eine Mischung von Verbindungen der folgenden Formel



- in der n 0 bis 5 bedeutet, einer sauer katalysierten Hydrolyse unter Zugabe von 0,5 Mol Wasser pro Mol Trimethoxysilan unterworfen und anschließend einer fraktionierten Destillation unterzogen hat, und
 1,5 Gew.-Teilen eines Epoxygruppen enthaltenden Siloxans der Formel (4), welches durch Teiladdition von 1
 25 Mol Allylglycidylether an 1 Mol 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan erhalten worden ist.
 Die Mischung wird gut durchgemischt und in Form eines Films mit den Abmessungen 5 cm \times 2 cm und einer Dicke von 2 mm auf die fünf in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen verschiedenen Substrate aufgebracht und während 2 Stunden bei 80°C in der Wärme ausgehärtet unter Bildung der angegebenen Testproben (Beispiel 1).
 30 Die Testproben werden unter Anwendung der folgenden Verfahrensweise einem qualitativen Haftungstest unterworfen.

Haftungstest

- 35 Man bricht den gehärteten Film mit Hilfe eines Mikro-Spatels und zieht ihn von dem Substrat ab. Dann bestimmt man zur Ermittlung der Haftung den Anteil jener Bereiche, in denen die Kohäsion nicht ausreichend war, und den Anteil der abgezogenen Bereiche. Hierbei wendet man die folgenden Bewertungen an:

Bewertung:

- 40 ○: starke Haftung (verbleibende Harzbereiche mehr als 80%)
 Δ: teilweise Haftung (verbleibende Harzbereiche 20 bis 80%)
 ×: keine Haftung (verbleibende Harzbereiche weniger als 20%)

- Man bildet aus Vergleichsmassen unter Anwendung der Formulierung der Verfahrensweise, wie sie in Beispiel 1 beschrieben sind, Testproben. Das Vergleichsbeispiel 1 entspricht einer Masse, die das Epoxygruppen enthaltende Siloxan nicht enthält. Das Vergleichsbeispiel 2 entspricht einer Masse, die das Trimethoxysilanhydrolysats nicht enthält. Das Vergleichsbeispiel 3 entspricht einer Masse, die weder das epoxygruppenhaltige Silan, noch das Trimethoxysilanhydrolysats enthält. Das Vergleichsbeispiel 4 entspricht einer Masse, die 0,15 Gew.-Teile Trimethoxysilan anstelle des Trimethoxysilanhydrolysats enthält.
 50 Die Ergebnisse des Haftungstests dieser Vergleichsproben sind ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben.

55

60

65

Tabelle 1

Beispiele

	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	
Bestandteil						
Trimethoxysilanhydrolysat	ja	ja	nein	nein	nein*	10
Epoxidgruppen enthaltendes Siloxan	ja	nein	ja	nein	ja	
Substrat						
Aluminium	○	×	×	×	△	
nichtrostender Stahl	○	×	×	×	△	15
Nickel	○	×	×	×	×	
Silicium-Wafer	○	×	×	×	△	
Glas	○	△	×	×	△	

* enthält Trimethoxysilan

Wie aus der obigen Tabelle 1 ersichtlich ist, zeigt die erfindungsgemäße Organopolysiloxanmasse (Beispiel 1) eine verbesserte Haftung an Metallsubstraten, wie Aluminium, nichtrostendem Stahl und Nickel, an dem Silicon-Wafer und an Glas. Im Gegensatz dazu haften die Massen, welche das Trimethoxysilanhydrolysat und/oder das Epoxidgruppen enthaltende Siloxan nicht enthalten (Vergleichsbeispiele 1 bis 3) nicht fest an den Substraten. Die Zusammensetzung, welche das Epoxygruppen enthaltende Siloxan umfaßt, enthält jedoch anstelle des Trimethoxysilanhydrolyсата das Trimethoxysilan. (Vergleichsbeispiel 4) zeigt eine weniger zufriedenstellende Haftung an den Substraten.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiele 5 bis 7

Man bereitet eine Masse durch Vermischen der folgenden Bestandteile:
 50 Gew.-Teile Dimethylpolysiloxan mit 2-Methylvinylsiloxan-Einheiten pro Molekül ($400 \text{ mm}^2/\text{s}(\text{cSt})$),
 50 Gew.-Teile eines Copolymers mit SiO_2 -Einheiten, Trimethylsiloxy-Einheiten und Dimethylvinylsiloxyeinheiten im Mol-Verhältnis von 1 : 1 : 0,15,
 6,0 Gew.-Teile Methylhydrogenpolysiloxan mit 1,2 Mol $\equiv \text{SiH}$ -Bindungen pro 100 g,
 0,05 Gew.-Teile einer Lösung von Hexachloroplatinsäure in Octylalkohol (Platingehalt 2%),
 0,05 Gew.-Teile eines Siloxan-modifizierten Acetylenalkohols,
 0,35 Gew.-Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Trimethoxysilanhydrolyсата pro 100 Gew.-Teile Dimethylpolysiloxan, und
 2,0 Gew.-Teile eines Epoxygruppen enthaltenden Siloxans der Formel (5).

Die Masse wird gut durchmischt und in Form eines Films mit den Abmessungen $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ und einer Dicke von 2 mm auf die in der Tabelle 2 angegebenen neun verschiedenen Substrate aufgebracht und während einer Stunde bei 100°C in der Wärme gehärtet zur Bildung der Testproben (Beispiel 2). Diese Proben werden nach der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise auf ihre Haftung hin untersucht.

Aus Vergleichsmassen bildet man Testproben im wesentlichen unter Anwendung der Formulierung und der Verfahrensweise von Beispiel 2. Dabei entspricht das Vergleichsbeispiel 5 einer Masse, welche das Epoxygruppen enthaltende Siloxan nicht enthält. Das Vergleichsbeispiel 6 entspricht einer Masse, welche das Trimethoxysilanhydrolysat nicht enthält. Das Vergleichsbeispiel 7 entspricht einer Masse, welche weder das Epoxygruppen enthaltende Siloxan, noch das Trimethoxysilanhydrolysat enthält.

Die Ergebnisse des Haftungstests dieser Vergleichsproben sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiele

	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 5	Vergleichsbeispiel 6	Vergleichsbeispiel 7
Bestandteil				
10 Trimethoxysilanhydrolysat	ja	ja	nein	nein
Epoxidgruppen enthaltendes Siloxan	ja	nein	ja	nein
Substrat				
Aluminium	○	×	×	×
15 nichtrostender Stahl	○	×	×	×
Nickel	○	×	×	×
Silicium-Wafer	○	△	△	×
Glas	○	△	△	×
Polyester	○	△	△	×
Polyimid	○	×	×	×
20 Glasfaserverstärktes Epoxidharz	○	△	△	×
Phenolharz	○	△	△	×

Wie aus der obigen Tabelle 2 ersichtlich ist, zeigt die erfindungsgemäße Organopolysiloxanmasse (Beispiel 2) eine verbesserte Haftung an Metallsubstraten, wie Aluminium, nichtrostendem Stahl und Nickel, auf dem Silicon-Wafer und Glas, ebenso wie an den Kunststoffsubstraten einschließlich Polyester, Polyimid, glasfaserverstärktem Epoxidharz und Phenolharzen im Vergleich zu Zusammensetzungen, welche das Trimethoxysilanhydrolysat und/oder das Epoxidgruppen enthaltende Siloxan nicht enthalten (Vergleichsbeispiele 5 bis 7).

Patentansprüche

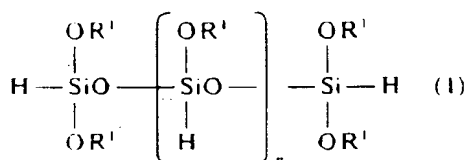
1. Siliconkautschukmasse enthaltend

(I) ein Vinylgruppen enthaltendes Diorganopolysiloxan mit mindestens zwei $\text{CH}_2=\text{CH-Si}\equiv$ -Bindungen pro Molekül,

(II) ein Organohydrogenpolysiloxan mit mindestens zwei direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül,

(III) Platin oder eine Platinverbindung,

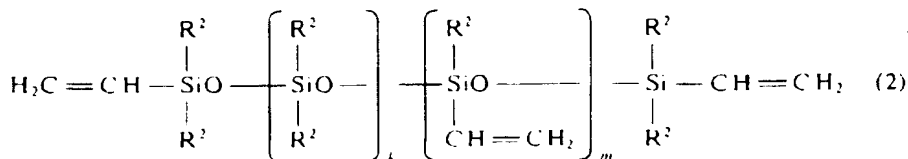
(IV) eine von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen freie Estersiloxanverbindung der allgemeinen Formel (1)



in der R^1 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und n 0 oder eine positive ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20 bedeuten, und

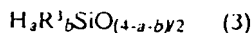
(V) eine Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung mit mindestens einer über ein direkt an ein Siliciumatom gebundenes Kohlenstoffatom mit dem Siliciumatom verbundenen Epoxygruppe pro Molekül.

2. Siliconkautschukmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylgruppen enthaltende Diorganopolysiloxan der folgenden Formel (2) entspricht:



in der R^2 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, k 0 oder eine positive ganze Zahl und m 0 oder eine positive ganze Zahl mit der Maßgabe bedeuten, daß die Summe von k und m die folgende Beziehung erfüllt: $0 < k + m \leq 10\,000$.

3. Siliconkautschukmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Organohydrogenpolysiloxan der folgenden Formel (3) entspricht:

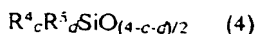


in der R^1 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und a und b Werte innerhalb der folgenden Bereiche besitzen: $0 < a \leq 2$, $1 \leq b \leq 2$ und $2 \leq a + b \leq 3$.

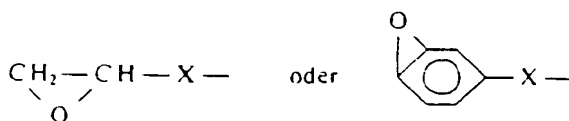
4. Siliconkautschukmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Organohydrogenpolysiloxan mit dem Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxan in einer solchen Menge vermischt ist, daß das Organohydrogenpolysiloxan zwei bis vier Wasserstoffatome pro Vinylgruppe des Diorganopolysiloxans ergibt.

5. Siliconkautschukmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zugegebene Menge von Platin oder der Platinverbindung im Bereich von 0,1 bis 100 Gew.-Teilen Platin pro Million Gew.-Teile des Gesamtgewichts von Vinylgruppen enthaltendem Diorganopolysiloxan und Organohydrogenpolysiloxan liegt.

6. Siliconkautschukmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung der folgenden Formel (4)



entspricht, in der R^4 eine Gruppe der Formeln

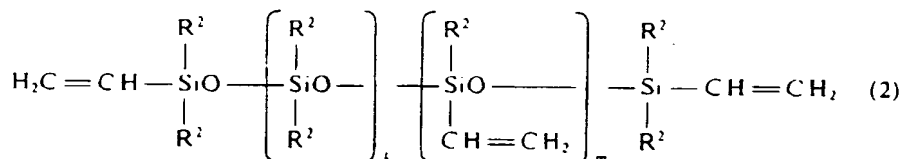


R^5 Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und X eine zweiwertige organische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und c und d Werte innerhalb der folgenden Bereiche besitzen: $0 < c \leq 1$, $1 \leq d < 3$ und $1,5 \leq c + d \leq 3$.

7. Siliconkautschukmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Extersiloxanverbindung in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% und das Epoxygruppen enthaltende Organopolysiloxan in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils auf das Gesamtgewicht an Vinylgruppen enthaltendem Diorganopolysiloxan und Organohydrogenpolysiloxan bezogen, eingemischt sind.

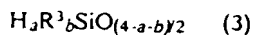
8. Siliconkautschukmasse enthaltend

(I) ein Vinylgruppen enthaltendes Diorganopolysiloxan mit mindestens zwei $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si} \equiv$ -Bindungen pro Molekül der Formel (2)



in der R^2 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, k 0 oder eine positive ganze Zahl und m 0 oder eine positive ganze Zahl mit der Maßgabe bedeuten, daß die Summe von k und m die folgende Beziehung erfüllt: $0 < k + m \leq 10\,000$.

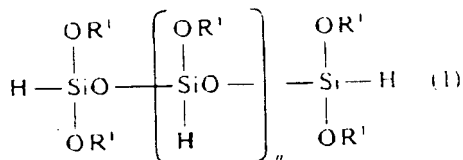
(II) ein Organohydrogenpolysiloxan mit mindestens zwei direkt an Siliciumatome gebundenen Wasserstoffatomen pro Molekül der Formel (3)



in der R^3 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten und a und b Werte innerhalb der folgenden Bereiche besitzen: $0 < a < 2$, $1 \leq b \leq 2$ und $2 \leq a + b \leq 3$, wobei das Organohydrogenpolysiloxan mit dem Vinylgruppen enthaltenden Diorganopolysiloxan in einer solchen Menge vermischt ist, daß das Organohydrogenpolysiloxan zwei bis vier Wasserstoffatome pro Vinylgruppe des Diorganopolysiloxans ergibt.

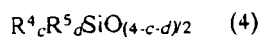
(III) Platin oder eine Platinverbindung in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-Teilen Platin pro Million Gewichtsteile des Gesamtgewichts von Vinylgruppen enthaltendem Diorganopolysiloxan und Organohydrogenpolysiloxan.

(IV) eine von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen freie Estersiloxanverbindung der allgemeinen Formel (1)

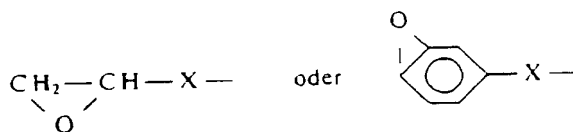


in der R^1 von aliphatischen ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und n 0 oder eine positive ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20 bedeuten, in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Vinylgruppen enthaltendem Diorganopolysiloxan und Organohydrogenpolysiloxan, und

(V) eine Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung mit mindestens einer über ein direkt an ein Siliciumatom gebundenes Kohlenstoffatom mit dem Siliciumatom verbundenen Epoxygruppe pro Molekül der Formel (4)



in der R^4 eine Gruppe der Formeln



R^5 Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und X eine zweiwertige organische Gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und c und d Werte innerhalb der folgenden Bereiche besitzen: $0 < c \leq 1$, $1 \leq d < 3$ und $1,5 \leq c + d \leq 3$, wobei die Epoxygruppen enthaltende Polysiloxanverbindung in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Vinylgruppen enthaltendem Diorganopolysiloxan und Organohydrogenpolysiloxan eingemischt ist.

9. Gehärtetes Produkt, erhalten durch Härten der Siliconkautschukmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.